

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **60-126657**(43)Date of publication of application : **06.07.1985**

(51)Int.Cl.

**G03G 9/08****B01J 13/02**(21)Application number : **58-235941**(71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**(22)Date of filing : **13.12.1983**(72)Inventor : **MATSUOKA KATSUMI****(54) ENCAPSULATED TONER ENHANCED IN TRIBOELECTRIFIABILITY AND ITS MANUFACTURE****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain an encapsulated toner enhanced in triboelectrifiability, etc., by forming the regin outer shells on the circumference of a core material contg. a colorant and a binder by polymerizing a monomer contg. a fluorinated monomer.

**CONSTITUTION:** An intended encapsulated toner enhanced in triboelectrifiability is obtained by mixing a colorant of carbon black or the like, a binder, such as styrene-butadiene copolymer, a magnetic powder, such as magnetite, etc. to prepare a core material, and polymerizing a monomer contg. a fluorinated monomer, such as  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-m-tolylisocyanate or 2,3,4,5-tetrafluoroterephthalic acid, in the presence of said core material to form the outer shells made of a resin, such as polyurethane resin or polyester resin, contg. 0.05W30wt% F in the molecular structure on the circumference of the core material.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-126657

⑬ Int. Cl.

G 03 G 9/08  
B 01 J 13/02

識別記号

庁内整理番号

7265-2H  
8317-4G

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月6日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 摩擦帯電性が向上したカプセルトナーとその製造方法

⑯ 特 願 昭58-235941

⑰ 出 願 昭58(1983)12月13日

⑱ 発 明 者 松 岡 克 己 富士宮市大中屋200番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 南足柄市中沼210番地  
 会社  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 柳 川 泰 男

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

摩擦帯電性が向上したカプセルトナーと  
その製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 着色材料とバインダーとを含有する芯物質と該芯物質の周囲に形成された樹脂よりなる外殻とから構成されたカプセルトナーにおいて、該外殻を形成する樹脂が非炭素原子を分子構造中に含むものであることを特徴とする摩擦帯電性が向上したカプセルトナー。

2. 上記の外殻を形成する樹脂の分子構造に含まれる非炭素原子が、外殻樹脂総重量の0.05～3.0重量%の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のカプセルトナー。

3. 上記の外殻を形成する樹脂がポリウレタ、ポリウレタン、ポリアミドおよびポリエステルからなる群より選ばれる一種以上の樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のカプセルトナー。

4. 上記の外殻が、ポリウレタ樹脂および/またはポリウレタン樹脂、そしてポリアミド樹脂を含む複合体からなるものであることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載のカプセルトナー。

5. 芯物質に磁性粒子が含まれていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のカプセルトナー。

6. 着色材料とバインダーとを含有する芯物質の周囲に樹脂外殻を重合反応により形成することからなるカプセルトナーの製造法において、該重合反応に関与するモノマーの少なくとも一つが非炭素原子含有モノマーであることを特徴とする摩擦帯電性が向上したカプセルトナーの製造法。

7. 重合反応に関与するモノマーが、イソシアナート基、チオイソシアナート基、ビスクロロホルムエーテル基、酸クロライド基およびスルホニルクロライド基からなる群より選ばれる基を含む二官能基性化合物の少なくとも一つと、水、多価アミン、多価アルコール、多価チオール、多価アミンおよび多価カルボン酸からなる群より選ばれる化

-401-

JP,60-126657,A

☒ STANDARD ☐ ZOOM-UP ROTATION ☐ No Rotation ☐ REVERSAL

特開昭60-126657(2)

化合物の少なくとも一つとの組合せであり、上記非炭素原子含有モノマーがその組合せに係る化合物の少なくとも一つであることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載のカプセルトナーの製造法。

8. 無炭素原子含有モノマーが、少なくとも一個の非炭素原子と、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-COCl$ 、 $-SO_2Cl$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ および $-NH_2$ からなる群より選ばれる少なくとも一個の基とを含むものであることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載のカプセルトナーの製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真法などの記録方法において形成された潜像を可視画像とするために用いられるカプセルトナーとその製造法に関するものであり、更に詳しくは、特に摩擦帯電性が向上したカプセルトナーとその製造法に関するものである。

#### 【技術分野の説明】

電子写真法などの記録方法におけるトナー像の定着方法としては、加熱定着、溶剤定着および圧力定着の三種類の方法が知られている。この内、

圧力定着法は熱や溶剤を使わないため、加熱定着や溶剤定着等の方法に附随する様々な弊害が発生することなく、またアタクメタイムも速く、高速定着方式にも適応が可能である点などの各種の利点を本来的に持っている。圧力定着法は上記のような多くの利点を持つ一方、加熱定着法などの定着法に比べて定着性が悪く、定着後の画像を擦ると剥がれやすい点、定着に相対的に高い圧力を必要とするため、転写紙のような支持媒体の破損が破壊されるなどによる媒体の故障が発生しやすく、また支持媒体の表面が過度の光沢を持つようになりやすい点、そして高い圧力を付与するための加圧ローラーの小型化には限界があるため複写装置全体の小型化が困難を受ける点などの問題がある。

#### 【先行技術の問題点】

圧力定着法に附随する上記のような問題点を解決するために、既にトナーをマイクロカプセルに納めた潜像としたカプセルトナーが開発されている。カプセルトナーは、カーボンブラックのような着色材料およびポリマー、油性樹脂などのパイ

ンダーを含む樹脂物質の周面に、圧力の付与により破壊する性質を持つ樹脂外殻を形成させることにより得られるマイクロカプセル形態のトナーである。カプセルトナーは、定着に高い圧力を必要としない点、定着性が優れている点などにおいて圧力定着法に適したトナーであるとされているが、従来知られているカプセルトナーは、トナーとして本来必要とされる諸特性において必ずしも満足できるものとはいえない。

すなわち、電子写真用記録剤として用いるトナーは、粉体特性が良く、現像性能において優れ、潜像を形成する表面である感光体表面を汚すことがないことなどが必要とされる。一方、圧力定着法に用いるトナーとしては、圧力定着性が良いこと、そして圧力定着に用いる加圧ローラーへのオフセット現象が発生しにくいことなどが必要となる。すなわち、圧力定着法に用いるトナーは、粉体特性、紙などの支持媒体への定着性（定着された画像の保持性も含む）、非オフセット性、また帯電性等の電気的性質などの諸特性の全てにおい

て高いレベルに達しなければならない。しかしながらこれまで知られているカプセルトナーは上記のような諸特性を考慮した場合に必ずしも満足できるものではなかった。

従来のカプセルトナーが充分満足できる特性を具し得ないことについての理由の一つとしてはカプセルトナー表面の摩擦帯電性が充分でないことを挙げる事ができる。すなわち、流動などのキャリアー粒子あるいは毛皮などとトナーとを摩擦することによりトナーを帯電させ、この帯電トナーを潜像に吸引させる方式の電子写真法に利用するトナーは、その摩擦帯電性が優れていることが望ましい。トナーの帯電性を向上させる方法はいまだ未より検討されており、たとえば、製造したカプセルトナーの表面に無炭素原子含有化合物を付着させる方法などが知られている。しかしながら、この方法によってもトナーの帯電性は向上するが、特にカプセルトナーの場合においては、その外殻を形成する樹脂の種類によっては無炭素原子含有化合物が付着しにくい場合があり、また付着しても

## 特開昭60-126657(3)

均一な材質が困難であり、さらにカプセルトナーの外殻に一旦付着した炭素原子含有化合物がその後には離脱したりすることもあるところから、安定な帯電性を有するカプセルトナーが得られにくいとの問題があった。

## 【本発明の要旨】

本発明は、着色材料とバインダーとを含有する芯物質と被覆物質の両方に形成された樹脂よりなる外殻とから構成されたカプセルトナーにおいて、該外殻を形成する樹脂が炭素原子を分子構造中に含むものであることを特徴とする帯電用電性向上したカプセルトナーを提供するものである。

この帯電用電性向上したカプセルトナーは、着色材料とバインダーとを含有する芯物質の両面に樹脂外殻を重合反応により形成することからなるカプセルトナーの製造法を利用し、かつ、該重合反応に使用するモノマーの少なくとも一つを炭素原子含有モノマーとすることにより製造することができる。

## 【本発明の効果】

て界面重合法あるいは外被重合法などの公知のマイクロカプセル製造法、特に重合反応に基づくマイクロカプセル製造法、を利用して芯物質の両面に外殻を形成したのち、これを液体から分離乾燥する方法により得ることができる。

本発明のカプセルトナーにおいてバインダーの成分として用いることのできるポリマーの例としては、次のような化合物を挙げることができる。

ポリオレフィン、オレフィンコポリマー、スチレン系樹脂、スチレン・ブタジエンコポリマー、エチレン樹脂、ポリエステル、ゴム類、ポリビニルピロリドン、ポリアミド、ケマロン・インデン共重合体、メチルビニルエーテル・無水マレイン酸共重合体、アミノ樹脂、ポリウレタン、ポリウレア、アクリル酸エステルホモポリマーもしくはコポリマー、メタクリル酸エステルホモポリマーもしくはコポリマー、アクリル酸と長鎖アルキルメタクリレートとの共重合体オリゴマー、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル。

上記のバインダー用ポリマーとして特に好まし

い本発明のカプセルトナーは、その外殻が炭素原子を含む樹脂より形成されているため、高い帯電性を示し、また流動性、張裂抵抗性などの液体特性も優れているため、電子写真法などの記録法の実施のために用いる現像剤として優れた特性を示す。また、本発明のカプセルトナーの優れた帯電性、液体特性などは、圧電膜の形成、物理的腐食などによっても低下することがないため、本発明のカプセルトナーは電子写真法などの現像剤として優れたものである。

特に本発明のカプセルトナーは高い帯電性を示すため、特に摩擦帯電を利用する電子写真法に用いるカプセルトナーとして有利である。

## 【本発明の詳細な説明】

カーボンブラックのような着色材料、ポリマー、そして粘性剤のようなバインダーを含有する芯物質の両面に、圧力の付与により摩擦する性質を持つ樹脂外殻を形成させてなるカプセルトナーは前述のように既に知られている。

本発明のカプセルトナーは、水系媒体中などに

いものは、アクリル酸エステルホモポリマーもしくはコポリマー、メタクリル酸エステルホモポリマーもしくはコポリマー、またはスチレン・ブタジエンコポリマーである。

バインダーの成分として用いることのできる粘性剤の例としては、上記のポリマーを溶解もしくは膨潤させる沸点150℃以上の高沸点溶媒（以下、単に高沸点溶媒ともいう）を挙げることができる。この高沸点溶媒の例を以下に記述する。

フタル酸エステル類（例、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート）；脂肪族ジカルボン酸エステル類（例、マロン酸ジエチル、シュウ酸ジメチル）；リン酸エステル類（例、トリクレジルホスフェート、トリセシレリルホスフェート）；クエン酸エステル類（例、α-アセチルトリエチルシトレート、トリブチルシトレート）；安息香酸エステル類（例、ブチルベンゾエート、ヘキシルベンゾエート）；脂肪酸エステル類（例、ヘキサデシルミリスチート、ジオクチルアジバート）

## 特開昭59-126657(4)

；アルキルナフタレン類（例、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、モノイソプロピルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン）；アルキルジフェニルエーテル類（例、*o*-、*m*-、*p*-メチルジフェニルエーテル）；高級脂肪酸または芳香族スルホン酸のアミド化合物類（例、*N*、*N*'-ジメチルラウロアミド、*N*-ブチルベンゼンスルホンアミド）；トリメリット酸エステル類（例、トリオクタリトリメリテート）；ジアリールアルカン類（例、ジメチルフェニルフェニルメタンなどのジアリールメタン、*1*-フェニル-*1*-メチルフェニルエタン、*1*-ジメチルフェニル-*1*-フェニルエタン、*1*-エチルフェニル-*1*-フェニルエタンなどのジアリールエタン）。

本発明においてバインダーは、ポリマーと高沸点溶媒とを含む組成物であることが好ましい。

電子写真用トナーのための着色材料としては、カーボンブラック、グラフト化カーボンブラックなどの黒色トナーが一般的に用いられているが、また青色、赤色、黄色などの各種の有機色素色剤

も用いられている。本発明のカプセルトナーにおいてもそれらの公知の着色材料を用いることができる。

本発明のカプセルトナーの芯物質には磁性粒子が含有されていてもよい。この磁性粒子としては公知の磁気トナー用の磁性粒子（磁化しうる粒子状物質）を用いることができる。そのような磁性粒子の例としては、コバルト、鉄、またはニッケルなどの金属単体、合金もしくは金属化合物などからなる磁性粒子を挙げることができる。なお、磁性粒子として黒色のマグネタイトなどの有色磁性粒子を用いる場合には、そのマグネタイトなどの有色磁性粒子を磁性粒子と着色材料の両者の役目を兼ねる成分として用いることもできる。

本発明のカプセルトナーの外殻を形成する樹脂の種類には特に制限はないが、カプセルトナーとしての特性を考慮すると、その外殻樹脂は、ポリウレタン、ポリウレタン、ポリアミドあるいはポリエステルであることが好ましい。これらの樹脂は単独でも、また混合物としても外殻形成用の樹脂

として用いることができる。そして、本発明のカプセルトナーは、ポリウレタン樹脂および/またはポリウレタン樹脂、そしてポリアミド樹脂を含む複合体からなることが、外殻の強度、柔軟性などを考慮すると特に好ましい。

本発明のカプセルトナーの外殻を形成する樹脂の分子構造に含まれる酸素原子は、外殻樹脂総重量の0.05～30重量%の範囲にあることが好ましく、特に好ましい範囲は、0.1～10重量%である。

本発明のカプセルトナーは、芯物質の周部に樹脂外殻を重合反応により形成することからなる公知のカプセルトナーの製造法を利用することにより容易に製造することができる。すなわち、該重合反応に使用するモノマーの少なくとも一つとして芯物質含有モノマーを用いることにより、芯物質を分子構造中に含む樹脂外殻が容易に形成する。

次に、ポリウレタン樹脂、あるいはポリウレタン樹脂の外殻からなるカプセルトナーを製造する方

法を例にして、本発明のカプセルトナーの製造法を説明する。

本発明体中において、着色材料およびバインダー（そして所望により磁性粒子など）を含有する液状に分散された芯物質の周部に、ポリウレタン樹脂および/またはポリウレタン樹脂からなる外殻を形成させることによりマイクロカプセルを製造する方法は既に公知であり、本発明のカプセルトナーを製造するためにもそれらの公知方法を利用することができる。

たとえば、本発明のカプセルトナーの製造のために利用することのできる重合反応を利用したマイクロカプセルの製造方法としては、界面重合法を挙げることができる。また、本発明において利用することのできる重合反応を利用したマイクロカプセルの製造方法の他の例としては、内部重合法および外部重合法を挙げることができる。

ポリウレタン樹脂および/またはポリウレタン樹脂からなる外殻は、ジイソシアナート、トリイソシアナート、テトライソシアナート、ポリイソシ

## 特開昭60-126657(5)

アナートポリマーなどのポリイソシアナート、とジアミン、トリアミン、テトラアミンなどのポリアミン、アミノ基を二個以上含むポリポリマー、ビペラジンおよびその誘導体、ポリオールなどを水系溶液中で界面重合法により反応させることにより、容易にマイクロカプセルの外殻として形成することができることが知られている。

また、本発明のカプセルトナーの外殻として好ましいポリウレタン樹脂および/またはポリウレタン樹脂とポリアミド樹脂からなる複合体、たとえば、ポリウレタン樹脂とポリアミド樹脂からなる複合体、ポリウレタン樹脂とポリアミド樹脂からなる複合体、あるいは、ポリウレタン樹脂、ポリウレタン樹脂およびポリアミド樹脂からなる複合体は下記の方法により製造することができる。

ポリウレタン樹脂とポリアミド樹脂からなる複合体、ポリウレタン樹脂とポリアミド樹脂からなる複合体は、たとえば、ポリイソシアナートと酸クロライドとしてポリアミンとポリオールを用い、反応液となる乳剤媒体のpH調整、ついで加温を

行なうことからなる界面重合法により調製することができる。また、ポリウレタン樹脂とポリアミド樹脂からなる複合体は、ポリイソシアナートと酸クロライドとしてポリアミンを用い、反応液となる乳剤媒体のpH調整、ついで加温を行なうことにより調製することができる。これらのポリウレタン樹脂とポリアミド樹脂からなる複合体、およびポリウレタン樹脂とポリアミド樹脂からなる複合体の製造法の詳細については特開昭60-88948号公報に記載がある。このような複合体からなる外殻は、特に、磁性粒子を本物質内に含有するカプセルトナーを形成するために適している。

本発明の非磁性粒子を分子構造中に含む樹脂からなるカプセルトナーの外殻は、上記のような重合反応に関与するモノマーの少なくとも一つとして非磁性原子含有モノマーを用いることにより形成することができる。

外殻樹脂の形成のための重合反応に関与するモノマーは、外殻を形成する樹脂によっても相違するが、通常は二種類以上のモノマーを組合わせて

用いる。そのようなモノマーの組合わせの例としては、イソシアナート基、チオイソシアナート基、ビスチロロホルムート基、酸クロライド基およびスルホニルクロライド基からなる群より選ばれた基を含む二官能基性化合物の少なくとも一つと、水、多価アミン、多価アルコール、多価チオール、多価アミンおよび多価カルボン酸からなる群より選ばれた化合物の少なくとも一つとの組合せを挙げることができる。そして、これらの組合せに係る化合物の少なくとも一つを非磁性原子含有モノマーとすることができる。

本発明において使用する非磁性原子含有モノマーは重合反応に関与することのできるモノマーであり、その例としては、少なくとも一個の非磁性原子を有し、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-COCl$ 、 $-SCl_2$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、および $-NH_2$ からなる群より選ばれた少なくとも一個の基を含む反応性化合物を挙げることができる。また、非磁性原子含有モノマーの具体例としては、下記の化合物を挙げることができる。

$\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ- $\omega$ -トリルイソシアナート、

$\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ- $\omega$ -トリルイソシアナート、

$\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロトリル-2,4-ジイソシアナート、

$\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロトリル-2,6-ジイソシアナート、

$\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロトリル-2,4-ジチオイソシアナート、

2,3,4,5-テトラフルオロテレフタル酸、

2,3,4,5-テトラフルオロテレフタル酸ジクロライド、

2,3,4,5,6-ペンタフルオロ安息香酸、

2,3,4,5,6-ペンタフルオロ安息香酸ジクロライド、

ヘptaフルオロプロピオン酸、

トリフルオロメチルベンジルクロライド、

## 特開昭60-126657 (8)

α, α, α-トリフルオロ-β-ベンジルエチル  
ホニルクロライド、

ω-ヒドロヘキサフルオロプロピルアルコール、

ヘプタフルオロプロピルアルコール、

パーフルオロヘキシルアルコール、

ヘプタフルオロプロピルチオール、

パーフルオロヘキシルチオール、

ヘプタフルオロプロピルアミン、

パーフルオロヘキシル-1, 6-ジアミン、

テトラフルオロニチレンジアミン、

水性液体中において、芯物質の周囲に外殻を形成させることによりマイクロカプセルを調製した後、このマイクロカプセルは連続的に分離乾燥される。この分離乾燥のための操作は通常、マイクロカプセルを含有する分散液を噴霧乾燥する方法あるいはマイクロカプセルを含有するスラリーを加熱乾燥する方法などにより行なわれる。

上記のような方法により分離乾燥されたマイクロカプセルは、次いで加熱処理を施すことが望ま

しい。この加熱処理によりカプセルトナーの粉体特性が特に向上する。加熱処理は50〜300℃の範囲の温度で行なうのが好ましく、またさらに80〜150℃の範囲の温度で加熱することが特に好ましい。加熱時間は、加熱温度および使用した芯物質の種類により変動するが、通常は10分から48時間の範囲から選ばれ、さらに一般的には2〜24時間の範囲から選ばれる。

加熱処理に用いられる装置、器具については特に制限はなく、例えば、電気炉、マッフル炉、ホットプレート、電気乾燥器、真空乾燥器、赤外線乾燥器などの任意の加熱乾燥装置及び加熱乾燥器具を用いることができる。

本発明のカプセルトナーの外殻には、所望により、金属含有染料、ニグロシンなどの荷電調節剤、疎水性シリカなどの流動化剤、あるいはその他の任意の添加物質を加えることができる。これらの添加物質は、外殻形成時、あるいはカプセルトナーの分離乾燥後など任意の時点でカプセルトナーの外殻に含有させることができる。

また、本発明のカプセルトナーおよびその製造方法は、

特開昭57-179880、58-21269、58-65945、58-65949、58-65950、58-68753、58-70236、58-91464、58-93353、58-100555、58-100858、58-100857、58-100858、58-111050、58-144932、58-145233号の各公報、および

特開昭57-64673、57-175404、57-189139、58-41969、58-43418、58-58419、58-57421、58-57422、58-178898号特許出願などの明細書に記載のカプセルトナーおよびカプセルトナー製造技術と適宜組合せて利用することも可能である。

次に本発明の実施例および比較例を示す。

## 〔実施例1〕

ポリインブチルメタクリレート（商品名：ア

リベース、MM-2002-1：産業化成工業）を50重量割合のジフェニルエタンの溶液50gにマグネタイト磁性粒子（商品名：BPT-1000：戸田工業製）50gを乳剤にて8時間強撹し、混色顔料インクを調製した。

酢酸エチル40gに、テラフルフルクロライド2.0g、クテネートD-110N（商品名：キシレンジイソシアナートのトリメチロールプロパン付加物、武田薬品工業製）12.0gを添加し、均一な溶液とした後、暗黒顔料磁性インクと混合して油性液とした。別にメチルセルローズ（メトロース555H-50、商品名、信越化学工業）6gを水194gに溶解した水溶液を調製し、これを室温に静置し濃く攪拌しながら上記の油性液を添加し、O/W型のエマルジョンを得た。

このエマルジョンの平均粒径を10μmに調整したのち、これにω-ヒドロヘキサフルオロプロピルアルコール（ $C_6H_{13}F_7O$ ）の2.5%水溶液40gを添加し、さらにビスフェ

## 特開昭60-128657(7)

ノールAのアルカリ性5%水溶液を60g添加し、均一にしたのち、60℃に2時間加温してカプセル化反応を進行させた。反応終了後、デカンテーションを行ない上澄液を除去してカプセルスラリーを得た。このスラリーに水を添加し攪拌したのち、同様にデカンテーションを行なう水洗操作を繰り返すことによりメチルセルローズを除去した。この水洗操作を20回繰り返したのちカプセルスラリーをオープンで100℃に1時間乾燥したところサラサラした粉体状のカプセルトナー（平均粒径11.0μm）が得られた。

このカプセルトナーの外殻は、弗素原子を約4.5重量%含有するポリウレタン樹脂とポリエステル樹脂を主成分とする複合膜からなっていた。

得られたカプセルトナーは、流動性の高い粉体であり、一成分系トナー用の感光ロールでは均一な感光層が形成された。さらに、この感光層を用いて通常の電子写真法により形成した潜電潜像を現像した。この現像後においては感光体

上にトナー像の残存は全く見られず、転写性の良いことが確認された。

## 〔実施例2〕

ω-ヒドロヘキサフルオロプロピルアルコールの代りにヘプタフルオロプロピオン酸（C<sub>7</sub>F<sub>13</sub>COOH）を同量用いた以外は実施例1の操作を繰り返すことにより、サラサラした粉体の形態の、弗素原子を約4.5重量%含有するポリウレタン樹脂とポリエステル樹脂を主成分とする複合膜からなる外殻を有するカプセルトナー（平均粒径11.7μm）を得た。

このカプセルトナーを用い実施例1と同様にして感光条件で現像転写したところ、実施例1と同じく感光体上にトナー像の残存は全く見られず、転写性の良いことが確認された。

## 〔実施例3〕

ω-ヒドロヘキサフルオロプロピルアルコールの代りにヘプタフルオロプロピルアミン（C<sub>7</sub>F<sub>13</sub>NH<sub>2</sub>）を同量用いた以外は実施例1の操作を繰り返すことにより、サラサラした粉体の形態

の、弗素原子を約5.5重量%含有するポリウレタン樹脂とポリエステル樹脂を主成分とする複合膜からなる外殻を有するカプセルトナー（平均粒径10.8μm）を得た。

このカプセルトナーを用い実施例1と同様にして感光条件で現像転写したところ、実施例1と同じく感光体上にトナー像の残存は全く見られず、転写性の良いことが確認された。

## 〔比較例1〕

ω-ヒドロヘキサフルオロプロピルアルコールを添加しなかった以外は実施例1の操作を繰り返すことにより、サラサラした粉体の形態の、ポリウレタン樹脂とポリエステル樹脂を主成分とする複合膜からなる外殻を有するカプセルトナー（平均粒径11.0μm）を得た。

## 〔実施例4〕

酢酸エチル40gに、テレフタル酸ジクロライド2.0g、クテネートD-110N（商品名：キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物、武田薬品工業製）11.0gを

してα,α,α-トリフルオロ-p-トリルイソシアネート1.0gを添加し、均一な溶液とした後、これを実施例1で調製した黒色感光インクと混合して油性液とした。別にメチルセルローズ（メトローズ85SH-50）10gを水190gに溶解した水溶液を調製し、これを20℃に維持し澄しく攪拌しながら上記の油性液を添加し、0/100の乳化剤を得た。

このエマルジョンの平均粒径を10μmに調整したのち、これにジエチレントリアミン2.5%水溶液を50g添加し、均一にしたのち、60℃に2時間加温してカプセル化反応を進行させた。反応終了後、実施例1と同様にデカンテーションを利用した水洗操作を20回繰り返すことによりメチルセルローズを除去した。次いでカプセルスラリーをオープンで100℃に1時間乾燥したところサラサラした粉体状のカプセルトナー（平均粒径12.3μm）が得られた。

このカプセルトナーの外殻は、弗素原子を約2.2重量%含有するポリウレタン樹脂とポリアミ



特開昭60-126657(8)

ド樹脂を主成分とする複合膜からなっていた。

得られたカプセルトナーは、流動性の高い粉末であり、一成分系トナー用の磁気ロールでは均一な磁気ブラシが形成された。さらに、この磁気ブラシを用いて通常の電子写真法により形成した静電潜像を現像した。この現像後においては感光体上にトナー像の残存は全く見られず、転写性の良いことが確認された。

#### 【実施例5】

$\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ- $\rho$ -トリルイソシアナートの代わりにパーフルオロヘキシルアルコール( $C_6F_{13}OH$ )を同量用いた以外は実施例4の操作を繰り返すことにより、サラサラした粉体の形態の、弗素原子を約4.5重量%含有するポリウレア樹脂とポリアミド樹脂を主成分とする複合膜からなる外殻を有するカプセルトナー(平均粒径 $11.3\mu m$ )を得た。

このカプセルトナーを用い実施例1と同様にして最適条件で現像転写したところ、実施例1と同じく感光体上にトナー像の残存は全く見られず、転写性の良いことが確認された。

転写性の良いことが確認された。

#### 【比較例2】

$\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ- $\rho$ -トリルイソシアナートを添加しなかった以外は実施例4の操作を繰り返すことにより、サラサラした粉体の形態の、ポリウレア樹脂とポリアミド樹脂を主成分とする複合膜からなる外殻を有するカプセルトナー(平均粒径 $12.0\mu m$ )を得た。

#### 【実施例6~7】

$\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ- $\rho$ -トリルイソシアナート(Ⅰ)とキシリレンジイソシアナートのトリメチロールプロパン付加物(Ⅱ)との比率を変えた以外は実施例4の操作を繰り返すことにより、サラサラした粉体の形態の、弗素原子を含有するポリウレア樹脂とアミド樹脂を主成分とする複合膜からなる外殻を有するカプセルトナーを得た。

ⅠとⅡの使用量(%)、および得られたカプセルトナーの外殻樹脂中の弗素原子の含有量(F含有量)を第1表に示す。また、実施例4における

各数値も併せて記載する。

第1表

| 実施例 | Ⅰ   | Ⅱ    | F含有量(%) |
|-----|-----|------|---------|
| 6   | 0.2 | 11.8 | 0.4     |
| 4   | 1.0 | 11.0 | 2.2     |
| 7   | 3.0 | 9.0  | 6.6     |

これらのカプセルトナーを用い実施例1と同様にして最適条件で現像転写したところ、実施例1と同じく感光体上にトナー像の残存は全く見られず、転写性の良いことが確認された。

#### 【実施例8】

酢酸エチル40gに、タケネートD-110N(商品名:キシリレンジイソシアナートのトリメチロールプロパン付加物)12.0g、パーフルオロヘキシルアルコール1.0gそしてエチレンジアミンのプロピレンジリコール付加物2.0gを添加し、均一な溶液とした後、これを実施例

1で調製した黒色磁気インクと混合して油性液とした。

別にメチルセルロース(メトロゾ665H-50)10gを水190gに溶解した水溶液を調製し、これを20℃に維持し激しく攪拌しながら上記の油性液を添加し、O/W型のエマルジョンを得た。

このエマルジョンの平均粒径を $10\mu m$ に調整したのち、60℃に2時間半加温してカプセル化反応を進行させた。反応終了後、実施例1と同様にデカンテーションを利用した水洗操作を20回繰り返すことにより、メチルセルロースを除去した。次いでカプセルスラリーをオープンで100℃に1時間乾燥したところサラサラした粉体状のカプセルトナー(平均粒径 $10.3\mu m$ )が得られた。

このカプセルトナーの外殻は、弗素原子を約4.4重量%含有するポリウレア樹脂とポリウレタン樹脂を主成分とするものであった。

得られたカプセルトナーは、流動性の高い粉末

特開昭60-126657(9)

第2表

| カプセルトナー | 帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ ) |
|---------|-------------------------|
| 実施例1    | (-) 9.3                 |
| 2       | (-) 4.6                 |
| 3       | (-) 8.7                 |
| 比較例1    | (-) 0.5                 |
| 実施例4    | (-) 7.7                 |
| 5       | (-) 2.3                 |
| 6       | (-) 2.3                 |
| 7       | (-) 12.3                |
| 比較例2    | (+) 0.5                 |
| 実施例8    | (-) 7.3                 |
| 比較例3    | (-) 0.2                 |

以上の結果からも明らかなように、本発明の外殻が弗素原子含有樹脂からなるカプセルトナーは

であり、一成分系トナー用の感光ロールでは均一な感光ブラシが形成された。さらに、この感光ブラシを用いて通常の電子写真法により形成した静電潜像を現像した。この現像後においては感光体上にトナー像の残存は全く見られず、転写性の良いことが確認された。

## 【比較例3】

パーフルオロヘキシルアルコールを添加しなかった以外は実施例8の操作を繰り返すことにより、サラサラした粉体の形態の、ポリウレタ樹脂を主成分とする外殻を有するカプセルトナー（平均粒径  $12.0\mu\text{m}$ ）を得た。

## 【カプセルトナーの帯電性の評価】

上記の各実施例および比較例で得られたカプセルトナーの帯電性を、キャリアーとして炭粉（昭和鉄粉工業株式会社、Type 32-C）を使い、ブローオフ帯電量測定装置（TB-200：東芝ケミカル株式会社）を用いた試験におけるトナーの帯電量を測定することにより評価した。各カプセルトナーについて得られた帯電量を第2表に示す。

帯電性が優れている。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社  
代理人 弁護士 柳川泰男

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**